This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- (BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/64794 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

C09D 5/03

PCT/EP01/02281 (21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. März 2001 (01.03.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 09 822.3

1. März 2000 (01.03.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer

[DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, 67069 Ludwigshafen (DE). KELLER, Peter [DE/DE]; Mozartstrasse 9, 66583 Spiesen-Elversberg (DE). HILGER, Christopher [DE/DE]; Am Oedingteich 8, 48165 Münster (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Strasse 10, 40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (DE, ES, FR, IT).

Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATINGS, ADHESIVE LAYERS OR SEALING LAYERS FOR PRIMED OR UN-PRIMED SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGEN, KLEBSCHICHTEN ODER DICHTUN-GEN FÜR GRUNDIERTE ODER UNGRUNDIERTE SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing coatings, adhesive layers or sealing layers by (1) applying coating substances, adhesives or sealing materials, containing a component (A) that contains groups (a) of bonds that can be activated by actinic radiation, and photoinitiators (B), in the form of a water-free or solvent-free liquid or melt, of a powder, a powder slurry, a dispersion or a solution in at least one organic solvent or a dispersion or a solution in an aqueous medium to and/or in a primed or unprimed substrate. (2) drying the powder slurry layer or the layer consisting of a dispersion or a solution or allowing the layer of the melt to solidify or maintaining it in a molten state by heating, (3) partially melting the solid layers by heating, and (4) irradiating the liquid layers resulting from step (1) or the molten layers resulting from step (2) or (3) in the molten state, during solidification and/or after solidii.cation by near infrared radiation and then completely curing them by UV radiation and/or electron radiation or completely curing them by exposing them at the same time to NIR radiation and UV radiation and/or electron radiation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen, bei dem man (1) Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, enthaltend einen Bestandteil (A), der Gruppen (a) mit mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen enthält, sowie Photoinitiatoren (B), in der Form einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze, eines Pulvers, einer Pulverslurry, einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder einer Dispersion oder einer Lösung in einem wäßrigen Medium auf und/oder in ein grundierte oder ungrundiertes Substrat appliziert, (2) die Pulverslurry-Schicht oder die Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung trocknet oder die Schicht der Schmelze erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält, (3) die festen Schichten durch Erhitzen aufschmilzt und, (4) die im Verfahrensschritt (1) resultierenden flüssigen oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierenden geschmolzenen Schichten im geschmolzenen Zustand, beim Erstarren und/oder nach dem Erstarren zunächst mit naher Infrarotstrahlung bestrahlt und anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet oder gleichzeitig mit NIR-Strahlung und UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet.

WO 01/64794 PCT/EP01/02281

Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von 5 Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate aus radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoffen. Klebstoffen oder Dichtungsmassen durch Bestrahlung. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die grundierten oder ungrundierten Substrate, die mindestens eine Beschichtung, eine Klebschicht und/oder eine Dichtung, 10 hergestellt nach dem neuen Verfahren, aufweisen.

Radikalisch und/oder ionisch härtbare Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere aber Beschichtungsstoffe, die mindestens einen Bestandteil (A) enthalten, der im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) 15 mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül enthält, sowie die Bestandteile (A) als solche sind seit langem bekannt und werden in zahlreichen Patentschriften beschrieben. Beispielhaft wird auf die europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, 0 636 669 A 1, 0 410 242 A 1, 0 783 534 A 1, 0 650 978 A 1, 0 650 979 A 1, 0 650 985 A 1, 0 540 884 A 1, 0 20 568 907 A 1, 0 054 505 A 1 oder 0 002 866 A 1, die deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A 1, 42 03 278 A 1, 33 16 593 A 1, 38 36 370 A 1, 24 36 186 A 1 oder 20 03 579 B 1, die internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder 99/14254 oder die amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A 1, 4,675,234 A 1, 4,634,602 A 1, 4,424,252 A 1, 4,208,313 A 1, 25 4,163,810 A 1, 4,129,488 A1, 4,064,161 A 1 oder 3,974,303 A 1 verwiesen. Des weiteren sind Beschichtungsstoffe bekannt, die thermisch und mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 0 844 286 A 1), was von der Fachwelt auch als Dual Cure bezeichnet wird.

WO 01/64794 PCT/EP01/02281

2

Die bekannten Beschichtungsstoffe können in der Form von wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeiten und Schmelzen (sogenannte 100%-Systeme), von Pulvern, von Dispersionen von Pulvern in Wasser (sogenannte Pulverslurries) oder in Form von Dispersionen oder Lösungen in mindestens einem organischen Lösemittel vorliegen. Dies gilt auch für die bekannten Klebstoffe und Dichtungsmassen.

Unter aktinischer Strahlung wird hier und im folgenden elektromagnetische Strahlung wie sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, 10 insbesondere aber UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung verstanden.

An und für sich zeichnen sich Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, die mit UV-Strahlung härtbar sind, durch besondere Vorteile, wie eine kurze Taktzeit, einen geringen Energieverbrauch bei der Härtung und die Möglichkeit der Beschichtung, Verklebung und Abdichtung thermisch empfindlicher Substrate, aus. Indes weisen sie dabei noch immer ganz spezifische Nachteile auf.

20 So die bekannten radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen Photoinitiatoren, die beim Bestrahlen mit UV-Strahlung Radikale oder Kationen bilden, die die radikalische oder ionische Polymerisation oder Vernetzung des Bestandteils (A) initiieren (vgl. hierzu Römpp Chemie Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 25 Stuttgart, New York, 1998, »Photoinitiatoren«, Seiten 444 bis 446). Nachteilig ist hierbei, daß die Photoinitiatoren Zerfallsprodukte liefern, die einen unangenehmen Geruch aufweisen und/oder gefärbt sind. Dies führt zu unerwünschten Emissionen und zur Vergilbung der Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungsmassen, was insbesondere bei dekorativen Beschichtungen oder 30 verklebten Glasplatten nicht akzeptabel ist. Darüber hinaus sind die

WO 01/64794

3

PCT/EP01/02281

Photoinitiatoren häufig teuer, weswegen ihre Verwendung wirtschaftlich von Nachteil sein kann. Die geschilderten nachteiligen Effekte können noch durch die Verwendung von aminischen Coinitiatoren verstärkt werden. Es wäre deshalb wünschenswert, den Anteil der Photoinitiatoren an den Beschichtungsstoffen abzusenken, ohne daß dies mit einer Verschlechterung der Vernetzungseigenschaften einhergeht.

Die Photopolymerisation kann des weiteren durch Luftsauerstoff inhibiert werden weswegen entweder unter Luftausschluß gearbeitet werden muß, oder aber die Inhibierung muß durch eine sehr hohe Initiatorkonzentration oder durch sogenannte Coinitiatoren kompensiert werden. Trotzdem lassen sich häufig nicht die erforderlichen Oberflächeneigenschaften realisieren.

Die bekannten mit UV-Strahlung härtbaren pulverförmigen Beschichtungsstoffe weisen den Nachteil auf, daß sie auf temperaturempfindlichen Substraten vor der eigentlichen Härtung nicht vollständig aufgeschmolzen werden können, weil ansonsten das Substrat geschädigt wird. Deshalb resultieren in vielen Fällen Beschichtungen mit mehr oder weniger strukturierter Oberfläche, die aber bei besonders anspruchsvollen Verwendungszwecken, wie etwa die Automobilserienlackierung, nicht akzeptabel ist.

Es besteht daher ein Bedarf nach einem Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen aus radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen oder Dichtungsmassen der vorstehend beschriebenen Art, das die geschilderten Nachteile der Härtung mit aktinischer Strahlung nicht mehr länger aufweisen soll, sehr wohl aber ihre geschilderten Vorteile.

Aus den japanischen Patentanmeldungen JP 08 188 632 A 1, 07 228 789 A 1, 09 302 262 A 1, 01 064 761 A 1, 09 052 068 A 1 oder 08 206 584 A 1 oder den

WO 01/64794 PCT/EP01/02281

4

europäischen Patentanmeldungen EP 0 774 492 A 1 oder 0 889 363 A 1 sind radikalisch und/oder ionisch härtbare Beschichtungsstoffe bekannt, die Bestandteile mit photopolymerisierbaren olefinisch ungesättigten Bindungen enthalten. Diese Beschichtungsstoffe können mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) gehärtet werden. Voraussetzung hierfür ist aber die Verwendung von Farbstoffen, die NIR-Strahlung absorbieren und so als Initiatoren der Photopolymerisation wirken. Diese führen aber zur ähnlichen Problemen, wie sie bei konventionellen Photoinitiatoren auftreten. Diese wiegen besonders schwer bei dekorativen Beschichtungen oder Klarlackierungen oder bei Klebschichten zwischen Glasplatten. Daher liegt der Hauptverwendungszweck, beispielsweise der aus der europäischen Patentschrift EP 0 889 363 A 1 bekannten Zusammensetzungen, auf dem Gebiet der bildmäßigen Belichtung zur Herstellung von Photoresists, Druckplatten oder holographischen Filmen, bei denen ein gewisser Gehalt an Farbstoffen nicht störend wirkt, sondern im Gegenteil den Bildkontrast noch verstärkt.

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/47276 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf Holz bekannt, bei dem ein thermoreaktiver Pulverlack auf die Holzoberfläche appliziert wird und mit NIR-Strahlung aufgeschmolzen und vorgeliert oder partiell gehärtet wird. Anschließend wird eine zweite Schicht des Pulverlacks aufgentragen, wonach man die noch nicht vollständig ausgehärteten Schichten mit NIR-Strahlung vollständig vernetzt. Die Verwendug von UV-Strahlung wird hierbei als ungeeignet angesehen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 36 462 A 1 werden Vorrichtungen und Verfahren zur Warmverformung von Thermoplasten mit NIR-Strahlung beschrieben. Auf die Härtung radikalisch und/oder ionisch härtbarer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen wird hierin nicht eingegangen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 35 070 A 1 sind Vorrichtungen zur Herstellung blattartiger Druckerzeugnisse bekannt, bei dem die Druckerzeugnisse thermisch mit NIR-Strahlung getrocknet werden. Die kombinierte Anwendung von NIR-Strahlung und UV-Strahlung wird hierin nicht erwähnt.

5

In den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen der Firma BASF Aktiengesellschaft mit dem Titel "Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate" und dem internen Aktenzeichen O.Z. 0050/51087 oder der Firma BASF Coatings AG mit dem Titel "Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate" mit dem internen Aktenzeichen PAT 99 231 ist ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrat beschrieben, bei dem man

15

20

- (1) mindestens einen radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine radikalisch und/oder ionisch härtbare Dichtungsmasse, enthaltend mindestens einen Bestandteil (A), der im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, in der Form
 - (1.1) einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze,
 - (1.2) eines Pulvers,
- 25 (1.3) einer Pulverslurry,
 - (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder
 - (1.5) einer Dispersion oder einer Lösung in einem wäßrigen Medium
- auf und/oder in das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

5

- (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) oder (1.5) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,
- (3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) durch Erhitzen aufschmilzt und
- 10 (4) die im Verfahrensschritt (1) resultierende flüssige oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht
 - (4.1) im flüssigen oder geschmolzenen Zustand,
 - (4.2) beim Erstarren und/oder
- 15 (4.3) nach dem Erstarren

mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) härtet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, den vorstehend beschriebenen Bedarf 20 zu decken und ein neues Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen aus an sich bekannten radikalisch und/oder ionisch härtbaren Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik, wie die auf die Verwendung Photoinitiatoren großer Mengen an zurückgehende vergleichweise 25 Geruchsbelästigung und Vergilbung, nicht mehr länger aufweist und ohne Farbstoffe, die NIR-Strahlung absorbieren, auskommt. Debei soll das neue Verfahren die besonderen Vorteile der bekannten mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe, Klebstoffen und Dichtungsmassen, wie eine kurze Taktzeit, ein geringer Energieverbrauch bei der Härtung und die Möglichkeit der 30 Beschichtung, Verklebung und Abdichtung thermisch empfindlicher Substrate,

weiterhin aufweisen. Nicht zuletzt soll das neue Verfahren die Herstellung von glatten, strukturlosen Beschichtungen auch aus mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacken gestatten.

- Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate gefunden, bei dem man
- (1) mindestens einen radikalisch und/oder ionisch härtbaren
 10 Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine radikalisch und/oder ionisch härtbare Dichtungsmasse, enthaltend
 - (A) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, und
 - (B) mindestens einen Photoinitiator,

in der Form

20

25

15

- (1.1) einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze,
- (1.2) eines Pulvers,
 - (1.3) einer Pulverslurry,
 - (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder
 - (1.5) einer Dispersion oder einer Lösung in einem wäßrigen Medium

auf und/oder in das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

(2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) oder (1.5) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,

5

(3) die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) durch Erhitzen aufschmilzt und

10

- (4) die im Verfahrensschritt (1) resultierende flüssige oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht
 - (4.1) im flüssigen oder geschmolzenen Zustand,
 - (4.2) beim Erstarren und/oder
 - (4.3) nach dem Erstarren

15

zunächst mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) bestrahlt und anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet oder gleichzeitig mit NIR-Strahlung und UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet.

20

- Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.
- 25 Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Lösung der Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß mit Hilfe des erfindungsgemäßen

Verfahrens an sich bekannte Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen radikalisch und/oder ionisch vernetzt werden können, ohne daß NIR-Strahlung absorbierende Farbstoffe oder die üblicherweise verwendeten Mengen an Photoinitiatoren zugegen sind. Noch mehr überraschte die außerordentlich breite Verwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere auf dem Gebiet der Beschichtung von grundierten und ungrundierten Substraten. Darüber hinaus war es überraschend, daß sich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Beschichtungen mit glatter und strukturloser Oberfläche auch aus pulverfürmigen Beschichtungsstoffen herstellen ließen.

10

BNISDOCIDE WO DIRATORAS I

Das erfindungsgemäßer Verfahren dient der Beschichtungen, dem Verkleben und/oder dem Abdichten von grundierten oder ungrundierten Substraten.

Als Substrate kommen alle Oberflächen von Gegenständen in Betracht, die einer Härtung der hierauf befindlichen Schichten aus Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen unter der kombinierten Anwendung von aktinischer Strahlung und NIR-Strahlung zugänglich sind, das sind z. B. Gegenstände aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle oder mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel. Demnach ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Beschichtung, das Verkleben oder das Abdichten von Bauwerken, Türen, Fenstern, Kraftfahrzeugkarosserien, Möbeln und Bauteilen für den privaten oder industriellen Gebrauch, wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, Radkappen, Felgen, Coils, Container und elektrotechnische Bauteile, wie Wicklungen von elektrischen Motoren, in hohem Maße geeignet.

Die hierbei angewandten metallischen Substrate können eine Grundierung, insbesondere eine kathodisch (KTL) oder anodische (ATL) abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotauchlackierung (ETL) aufweisen. Gegebenenfalls

kann die Elektrotauchlackierung noch mit einer Steinschlagschutzgrundierung oder einem Füller beschichtet sein.

Das erfindungsgemäßer Verfahren dient insbesondere auch der Beschichtung, 5 dem Verkleben oder dem Abdichten grundierter oder nicht grundierter Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA. PE. HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP Kunststoffe können (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1). Die 10 selbstverständlich auch Polymerblends, modifizierte Kunststoffe oder faserverstärkte Kunststoffe sein. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung mit einem Plasma oder mit Beflammen unterzogen und/oder mit einer Hydrogrundierung aus einem Hydroprimer beschichtet werden.

15

Im Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens ein Beschichtungsstoff, ein Klebstoffe und/oder eine Dichtungsmasse auf und/oder in das vorstehend beschriebene Substrat appliziert.

Die Applikation kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende, zu verklebende oder abzudichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende, zu verklebende oder abzudichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weine bewegt wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel
Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag

(ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air – Heißspritzen. Die Applikation kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so daß geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne daß bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen des Beschichtungsstoffs, des Klebstoffs oder der Dichtungsmasse und des gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das Heißspritzen so ausgestaltet sein, daß der Beschichtungsstoff, der Klebstoff oder die Dichtungsmasse nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt werden.

10

Die für die Applikation verwendete_Spritzkabine kann beispielsweise mit einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. dem erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoff selbst, betrieben wird.

15

Der Beschichtungsstoff, der Klebstoff und die Dichtungsmasse können dabei in der Form einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze (1.1) vorliegen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer Flüssigkeit ein Stoff verstanden, der bei Raumtemperatur flüssig ist. Demgegenüber wird unter einer Schmelze ein Stoff verstanden, der bei Raumtemperatur fest ist und der sich erst oberhalb der Raumtemperatur verflüssigt. Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen (1.1) dieser Art werden von der Fachwelt auch als 100%-Systeme bezeichnet.

Der Beschichtungsstoff, der Klebstoff und die Dichtungsmasse können außerdem in der Form eines Pulvers (1.2) vorliegen. Beschichtungsstoffe (1.2) dieser Art werden von der Fachwelt bekanntermaßen als Pulverlacke bezeichnet.

Die pulverförmigen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können indes auch in einem wäßrigem Medium (1.3) dispergiert vorliegen. Bei

dem wäßrigen Medium kann es sich um Wasser oder um Wasser, worin niedermolekulare, oligomere und/oder polymere, gasförmige, flüssige und/oder feste, anorganische und/oder organische Stoffe, wie beispielsweise die nachstehend beschriebenen Zusatzstoffe (C), gelöst oder dispergiert sind, handeln. Wesentlich ist hierbei, daß diese Stoffe lediglich in einer Menge vorliegen, die wäßrige Natur des wäßrigen Mediums nicht zerstört. Beschichtungsstoffe (1.3)

bezeichnet.

10 Des weiteren können die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen

dieser Art werden von der Fachwelt bekanntermaßen als Pulverslurries

- in der Form einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel (1.5) vorliegen. Beschichtungsstoffe (1.5) dieser Art werden von der Fachwelt bekanntermaßen als konventionelle Beschichtungsstoffe bezeichnet.
- Nicht zuletzt können die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen in der Form einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem wäßrigen Medium vorliegen. Beschichtungsstoffe dieser Art werden von der Fachwelt bekanntermaßen als wäßrige Beschichtungsstoffe bezeichnet.
- Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Verfahrensschritt (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) oder (1.5) getrocknet.
- Werden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen (1.1) in Form einer Schmelze verwendet, läßt man die resultierende Schicht (1.1) erstarren oder hält sie durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand. Hierbei kann die Schicht (1.1) in üblicher und bekannter Weise mit heißer Luft, beispielsweise in Umluftöfen, oder mit konventionellen Infrarotlampen erhitzt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil auch in diesem Verfahrensschritt (2) NIR
 Strahlung zu verwenden.

Werden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder Dichtungsmassen (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) verwendet, werden in dem Verfahrensschritt (3) die in dem Verfahrensschritt (2) resultierende feste Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) durch 5 Erhitzen aufgeschmolzen. Auch hierbei kann die Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) in üblicher und bekannter Weise mit heißer Luft, beispielsweise in Umluftöfen, oder mit konventionellen Infrarotlampen erhitzt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil auch in diesem Verfahrensschritt (3) NIR-Strahlung zu verwenden.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt (4) wird die im Verfahrensschritt (1) resultierende flüssige Schicht (1.1) oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) in geschmolzenem Zustand, beim Erstarren und/oder nach dem Erstarren zunächst 15 mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) bestrahlt. Hierbei kann bereits eine partielle oder vollständige Vernetzung der nachstehend beschriebenen, für die thermische Vernetzung geeigneten, komplementären reaktiven funktionellen Gruppen eintreten, sofern diese in den erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen vorligen. Außerdem 20 kann eine Vernetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen über die nachstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen eintreten. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn keine oder nur eine partielle, bevorzugt eine partielle, Vernetzung eintritt.

25

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, NIR-Strahlung einer Wellenlänge zu verwenden, für die die festen Schichten (1.2), (1.3), (1.4) und (1.5), die Flüssigkeiten und Schmelzen (1.1) sowie die im Verfahrensschritt (4) resultierenden Schmelzen teilweise durchlässig sind. Besondere Vorteile resultieren, wenn die eingestrahlte NIR-Strahlung zu 20 bis 80%, insbesondere zu

40 bis 70%, absorbiert wird. Dies wird vorzugsweise durch NIR-Strahlung einer Wellenlänge von 600 bis 1.400 nm, insbesondere 750 bis 1.100 nm, erzielt, weswegen diese ganz besonders bevorzugt für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird.

5

Erfindungsgemäß werden die mit NIR-Strahlung bestrahlten Schichten anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig gehärtet, wodurch die erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen resultieren.

10

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die vorstehend beschriebenen Schichten gleichzeitig mit NIR-Strahlung und mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig gehärtet.

15 In den meisten Fällen ist die erste Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens von Vorteil und wird deshalb bevorzugt angewandt.

Methodisch und apparativ gesehen weist die Bestrahlung mit NIR-Strahlung im Verfahrensschritt (4) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe kommerziell erhältlicher Strahler, die einen hohen Anteil ihrer Strahlung im nahen Infrarot emittieren. Beispiele geeigneter Strahler sind Halogenstrahler mit hoher Glühwendeltemperatur wie sie beispielsweise von der Firma Ushio Inc., Tokio, Japan, oder der Firma IndustrieService, Deutschland, vertrieben werden.

Vorteilhafterweise kann hierbei die NIR-Strahlung durch optische Einrichtungen so gelenkt und fokussiert werden, daß eine Temperaturverteilung erreicht wird, die der Schmelz- und Härtungscharakteristik der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen angepaßt ist. Außerdem kann die auf die applizierten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen einwirkende
Strahlungsenergie und/oder die Wellenlänge der NIR-Strahlung durch elektrische

Regelung der Strahler und/oder durch optische Filtereinrichtungen genau eingestellt werden. Ergänzend wird auf die deutsche Patentschrift DE 197 36 462 A 1, Spalte 1, Zeile 52, bis Spalte 2, Zeile 33, verwiesen.

5 Der Fachmann kann daher die für den jeweiligen Fall vorteilhaften Parameter aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Vorversuche leicht ermitteln.

Desgleichen weist die Bestrahlung mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung (aktinische Strahlung) keine methodischen und apparativen Besonderheiten auf, sondern es werden die üblichen und bekannten Vorrichtungen und Strahlendosen angewandt.

Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Dosis von 1.000 bis 2.000, bevorzugt 1.100 bis 1.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 1.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 1.700 und insbesondere 1.400 bis 1.600 mJ/cm² angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der betreffenden zu härtenden Schicht gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder – niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks

und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Scheinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, (partiell) ausgehärtet werden.

Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks. Coatings and Paints, SITA Technology. Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache
15 Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch
alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und
Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Beschichtungen, Klebstoffe und 20 Dichtungen können noch mit NIR-Strahlung und/oder Hitze nachbehandelt werden.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren anzuwendenden Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten mindestens einen Bestandteil (A), der im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Gruppe(n) (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung(en) pro Molekül aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung 30 aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff- Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor-oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Darüber hinaus sind Bindungen geeignet, die Photoreaktionen eingehen können, die nach wasserstoffabstrahierenden Mechanismen ablaufen, wie etwa Reaktionen vom Typ Norrish-B. Von den genannten Bindungen sind die Kohlenstoff-10 Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als "Doppelbindungen" bezeichnet.

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe (a) eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der Gruppe (a) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

Desweiteren enthält der Bestandteil (A) im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a). Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bestandteil (A) ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich eins, zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d.h., beispielsweise gleich 1,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich einerseits nach den stöchiometrischen Verhältnissen der Ausgangsprodukte der Bestandteile (A), die sich andererseits wieder nach deren Anwendungszwecken richten.

Werden im statistischen Mittel mehr als eine Gruppe (a) pro Molekül angewandt, sind die mindestens zwei Gruppen (a) strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

- 5 Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Gruppen (a) verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.
- Beispiele geeigneter Gruppen (a) sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

Vorzugsweise ist der Bestandteil (A) ein Feststoff, weil hierdurch Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen (1.1) oder (1.3) resultieren, die besonders gut für das erfindungsgemäßen Verfahren sind. Der Feststoff kann 20 amorph, teilkristallin oder kristallin sein. Welche Variante für das erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls.

Weitere besondere Vorteile resultieren, wenn der lösemittelfreie oder wasserfreie

Bestandteil (A) ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im

Temperaturbereich von 40 bis 130°C aufweist. Erfindungsgemäß ist es des
weiteren von Vorteil, wenn der lösemittelfreie oder wasserfreie Bestandteil (A)
bei 130°C eine Schmelzeviskosität von 50 bis 20.000 mPas aufweist.

Vorzugsweise sind die Gruppen (a) sind über Urethan-, Harnstoff-. Allophanat-. Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an die Grundstruktur des Bestandteil (A) gebunden. Besonders bevorzugt sind Urethangruppen. Hierfür kommen die folgenden beiden verküpfenden Strukturen I und II in Betracht:

5

Grundstruktur-NH-C(O)-O-Gruppe (a) (I) und

Grundstruktur-O-(O)C-NH-Gruppe (a) (II).

In dem Bestandteil (A) können die beiden verküpfenden Strukturen I und II nebeneinander oder nur eine von ihnen vorliegen. Im allgemeinen ist die Struktur I wegen der größeren Anzahl der zur Verfügung stehenden Ausgangsprodukte und deren vergleichsweise einfacheren Herstellbarkeit von Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß bevorzugt angewandt.

15

Die Gruppen (a) sind an die Grundstruktur endständig und/oder lateral gebunden. Welche Art der Anbindung gewählt wird, richtet sich insbesondere danach, ob die funktionellen Gruppen in der Grundstruktur, mit denen die Ausgangsprodukte der Gruppen (a) zu reagieren vermögen, endständig oder lateral vorliegen. Häufig haben endständige Gruppen (a) wegen fehlender sterischer Abschirmung eine höhere Reaktivität als laterale Gruppen (a) und werden deshalb bevorzugt verwendet. Andererseits aber kann die Reaktivität des erfindungsgemäßen Feststoffs über das Verhältnis von endständigen und lateralen Gruppen (a) gezielt gesteuert werden, was ein weiterer besonderer Vorteil des erfindungsgemäß zu verwendenden Feststoffs ist.

Die Grundstruktur des Bestandteils (A) ist niedermolekular, oligomer und/oder polymer. D.h., der Bestandteil (A) ist eine niedermolekulare Verbindung, ein Oligomer oder ein Polymer. Oder aber der Bestandteil (A) weist niedermolekulare und oligomere, niedermolekulare und polymere, oligomere und polymere oder

20

niedermolekulare, oligomere und polymere Grundstrukturen auf. Anders gesagt, er ist ein Gemisch von niedermolekularen Verbindungen und Oligomeren, niedermolekularen Verbindungen und Polymeren, Oligomeren und Polymeren oder niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren.

5

WO 01/64794

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Oligomeren Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 wiederkehrende Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Polymeren Harze verstanden, die mindestens 10 wiederkehrende 10 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 425: »Oligomere«, verwiesen.

Die niedermolekulare, oligomere oder polymere Grundstruktur enthält aromatische, cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukuren bzw. Bausteine oder besteht aus diesen. Vorzugsweise enthält sie cycloaliphatische und/oder aliphatische Strukturen, insbesondere cycloaliphatische und aliphatische Strukturen, oder sie besteht aus diesen.

20 Beispiele geeigneter aromatischer Strukturen sind aromatische und heteroaromatische Ringe, insbesondere Benzolringe.

Beispiele cycloaliphatischer Stukturen sind Cyclobutan-, Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Norbonan-, Camphan-, Cyclooctan- oder 25 Tricyclodecanringe, insbesondere Cyclohexanringe.

Beispiele aliphatischer Strukturen sind linerare oder verzweigte Alkylketten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Ketten, wie sie bei der (Co)Polymerisation olefinisch ungesättigter Monomere resultieren.

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, kann außerdem olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthalten.

Die Grundstruktur, insbesondere die oligomere und/oder polymere Grundstruktur, ist von linearer, verzweigter, hyperverzweigter oder dendrimerer Struktur.

Sie kann mehrbindige, insbesondere zweibindige, funktionelle Gruppen (b) enthalten, durch die die vorstehend beschriebenen Strukturen bzw. Bausteine miteinander zu der Grundstruktur verknüpft werden. Diese werden im allgemeinen so ausgewählt, daß sie die durch die NIR-Strahlung ausgelösten Reaktionen nicht stören oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter funktioneller Gruppen sind Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-. Thiocarbonsäureester-. Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, 15 Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon-, Sulfoxid- oder Siloxangruppen. Von diesen Gruppen sind die Ether-, Carbonsäureester-, 20 Carbonat-, Carbonsäureamid-, Harnstoff-, Urethan-, Imid- und Carbonatgruppen, insbesondere die Carbonsäureester- und die Urethangruppen, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Vorteilhafte oligomere und polymere Grundstrukturen leiten sich somit ab von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren, Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457: »Polyaddition« und »Polyadditionsharze

(Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464: »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«, verwiesen.

Beispiele gut geeigneter (Co)Polymerisate sind Poly(meth)acrylate und partiell verseifte Polyvinylester.

Beispiele gut geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyester-Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide. Von diesen sind die Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

15 Die Grundstruktur kann laterale reaktive funktionelle Gruppen (c) tragen, die mit reaktiven funktionellen Gruppen (c) der eigenen Art oder mit anderen, komplementären, funktionellen Gruppen (d) thermisch initiierte Vernetzungsreaktionen eingehen können. Hierbei können die komplementären funktionellen Gruppen (c) und (d) in ein und derselben Grundstruktur vorliegen, 20 was bei sogenannten selbstvernetzenden Systemen der Fall ist. Die funktionellen Gruppen (d) können indes auch in einem weiteren, stofflich von dem erfindungsgemäßen Feststoff verschiedenen Bestandteil, beispielsweise einem Vernetzungsmittel (C), vorliegen, was bei sogenannten fremdvernetzenden Systemen der Fall ist. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und 25 Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 274 bis 276: »Härtung«, verwiesen. Reaktive funktionelle Gruppen (c) und (d) werden insbesondere dann verwendet, wenn der Bestandteil (A) auch thermisch härtbar sein soll (Dual Cure). Sie werden so ausgewählt, daß sie die durch die NIR-Strahlung sowie die aktinische Strahlung ausgelöste Polymerisation oder 30 Vernetzungsreaktion der Doppelbindungen der Gruppen (a) nicht stören oder gar

völlig verhindern. Indes können reaktive funktionelle Gruppen (d) und (e), die an olefinisch ungesättigte Doppelbindungen addieren, in untergeordneten, d. h. in nicht störenden, Mengen mit verwendet werden.

5 Beispiele geeigneter komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (c) und (d) gehen aus der nachfolgenden Übersicht hervor.

Übersicht: Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen (b) und (c)

10	(c)	und	(d)
		oder	<u>-</u> .
	(d)	und	(c)
	-SH		-C(O)-OH
15	-NH ₂		-C(O)-O-C(O)-
	-ОН		-NCO
20	-O-(CO)-NH-(CO)-N	NH ₂	-NH-C(O)-OR
	-O-(CO)-NH ₂		-CH ₂ -OH
25			-CH ₂ -O-CH ₃
			-NH-CH ₂ OH
			-NH-CH2OR
			-N(CH ₂ OH) ₂

5

10

 $-N(CH_2OR)_2$

 $-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)_2$

-NH-C(O)-CH(-C(O)OR)(-C(O)-R)

 $-NH-C(O)-NR^1R^2$

 $= Si(OR)_2$

15

20

-C(O)-OH 25

 $-C(O)-N(CH_2CH_2OH)_2$

30 -O Ĉ(O)-CR=CH2 -OH

-O-CR=CH₂ $-NH_2$

 $-C(O)-CH_2-C(O)-R$

In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen 5 aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R¹ und R² stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Sofern die reaktiven komplementären Gruppen (c) und/oder (d) mit verwendet werden, sind sie in dem Bestandteil (A) vorzugsweise in einer Menge, entsprechend im statistischen Mittel 1 bis 4 Gruppen pro Molekül, enthalten.

Die Grundstruktur kann des weiteren chemisch gebundene Stabilisatoren (e) enthalten. Sofern sie mit verwendet werden, sind sie in dem Bestandteil (A) in einer Menge von 0,01 bis 1,0 Mol-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,9 Mol-%, bevorzugt 0,03 bis 0,85 Mol-%, besonders bevorzugt 0,04 bis 0,8 Mol-%, ganz besonders bevorzugt 0,05 bis 0,75 Mol-% und insbesondere 0,06 bis 0,7 Mol-%, jeweils bezogenen auf die in dem Bestandteil (A) vorhandenen Doppelbindungen, enthalten.

Bei dem chemisch gebundenen Stabilisator (e) handelt es sich um Verbindungen, die sterische gehinderte Nitroxylradikale (>N-O•) sind oder liefern, die im modifizierten Denisov-Zyklus freie Radikale abfangen.

25

DESCRIPTION AND ASSESSED IS

Beispiele geeigneter chemisch gebundener Stabilisatoren (e) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe 30 substituiert ist. Ergänzend wird auf das Lehrbuch »Lackadditive« von Johan

PCT/EP01/02281

Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 293 bis 295, verwiesen.

Beispiele geeigneter Ausgangsprodukte (e) für die Einführung der chemisch gebundenen Stabilisatoren (f) sind HALS-Verbindungen, vorzugsweise 2,2.6,6-Tetraalkylpiperidinderivate, insbesondere 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate, deren Stickstoffatom mit einem Sauerstoffatom, einer Alkylgruppe, Alkylcarbonylgruppe oder Alkylethergruppe substituiert ist und die eine Isocyanatgruppe oder eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe (c) oder (d), insbesondere eine Hydroxylgruppe, enthalten. Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Ausgangsprodukt (e) ist das Nitroxylradikal 2,2,6,6-Tetramethyl-4-hydroxy-piperidin-N-oxid.

Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Grundstrukturen weist 15 keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Synthesemethoden der niedermolekularen organischen Chemie und/oder der Polymerchemie. Was die erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugten oligomeren und/oder polymeren Grundstrukturen betrifft, die sich von Polyestern, Polyester-Polyethern, Polyurethanen Polyesterund 20 Polyurethanen, insbesondere aber den Polyurethanen und Polvester-Polyurethanen, ableiten, werden die üblichen und bekannten Methoden der Polyaddition und/oder Polykondensation angewandt. Beispielhaft wird auf die eingangs zitierten europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1, 0 636 669 A 1, 0 410 242 A 1, 0 783 534 A 1, 0 650 978 A 1, 0 650 979 A 1, 0 650 985 A 1. 25 0 540 884 A 1, 0 568 907 A 1, 0 054 505 A 1 oder 0 002 866 A 1, die deutschen Patentarmeldungen DE 197 09 467 A 1, 42 03 278 A 1, 33 16 593 A 1, 38 36 370 A 1, 24 36 186 A 1 oder 20 03 579 A 1, die internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder 99/14254 oder die amerikanischen Patentschriften US 4,675,234 A 1, 4,634,602 A 1, 4,424,252 A 1, 4,208,313 A 1, 4,163,810 A 1 30 4,129,488 A 1, 4,064,161 A 1 oder 3,974,303 A 1 verwiesen.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Beschichtungsstoffe. Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten mindestens einen Photoinitiator (B). Beispiele geeigneter Photoinitiatoren (B) werden in Römpp Chemie Lexikon 5 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998. »Photoinitiatoren«, Seiten 444 bis 446, beschrieben. Die Photoinitiatoren (B) können in üblichen und bekannten Mengen, beispielsweise in den Mengen, wie sie aus den eingangs zitierten europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A 1. 0 636 669 A 1, 0 410 242 A 1, 0 783 534 A 1, 0 650 978 A 1, 0 650 979 A 1, 0 10 650 985 A 1, 0 540 884 A 1, 0 568 907 A 1, 0 054 505 A 1 oder 0 002 866 A 1. den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A 1, 42 03 278 A 1, 33 16 593 A 1, 38 36 370 A 1, 24 36 186 A 1 oder 20 03 579 A 1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 4,675,234 A 1, 4,634,602 A 1, 4,424,252 A 1, 4,208,313 A 1, 4,163,810 A 1, 4,129,488 A 1, 4,064,161 A 1 oder 3,974,303 A 1 hervorgehen, angewandt werden. Es erweist sich sich indes als ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Photoinitiatoren in geringeren Mengen als den üblichen und bekannten eingesetzt werden können, ohne daß sich die Vernetzungseigenschaften verschlechtern, insbesondere ohne daß 20 Vernetzungsgeschwindigkeit sinkt.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Beschichtungsstoffe. Klebstoffe und Dichtungsmassen können noch mindestens ein Vernetzungsmittel (C) mit im statistischen Mitteln mindestens zwei komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (c) oder (d) pro Molekül enthalten. Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel (C) für die thermische Härtung sind Aminoplastharze. Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine. Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit

im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispeilsweise Umsetzungsprodukte von Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern mehrwertiger Alkohole der und Teilestern Malonsäure Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 5 beschrieben werden. Werden besonders reaktive Vernetzungsmittel (C) wie Polyisocyanate verwendet, werden sie im allgemeinen erst kurz vor der Applikation den betreffenden Beschichtungsstoffen. Klebstoffen Dichtungsmassen zugesetzt, welche von der Fachwelt dann auch als Zweikomponentensysteme bezeichnet werden. Sogenannte 10 Einkomponentensysteme resultieren, wenn weniger reaktive Vernetzungsmittel (C) von Anfang an in den Beschichtungsstoffen, Klebstoffe und Dichtungsmassen enthalten sind. Art und Menge der Vernetzungsmittel (C) richten sich in erster Linie nach den in den Bestandteilen (A) enthaltenen komplementären reaktiven Gruppen (c) sowie deren Anzahl.

15

Darüber hinaus können die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen noch mindestens einen Zusatzstoff (D) enthalten, der aus der Gruppe, bestehend aus farb- und/oder effektgebenden Pigmenten, organischen und anorganischen, transparenten oder 20 opaken Füllstoffen, Nanopartikeln, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktiverdünnern. niedrig organischen Lösemitteln hochsiedenden organischen Lösemitteln ("lange Lösemittel"), Wasser, UV-Absorbern, Lichtschutzmitteln, Radikalfängern, thermolabilen radikalischen Initiatoren, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Photoinitiatoren, 25 Entlüftungsmitteln, Slipadditiven, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumern, Emulgatoren, Netz- und Dipergiermitteln, Haftvermittlern, Verlaufmitteln, filmbildenden Hilfsmitteln, Sag control agents (SCA), rheologiesteuernden Additiven (Verdicker), Flammschutzmitteln, Sikkativen, Trockungsmitteln, Hautverhinderungsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Wachse und 30 Mattierungsmitteln, ausgewählt wird.

Art und Menge der Zusatzstoffe (D) richten sich nach dem Verwendungszweck der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen, Klebstoffe und Dichtungen.

5

Dient beispielsweise das erfindungsgemäße Verfahren der Herstellung von Primern. Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen, Unidecklackierungen oder Basislackierungen, enthält der betreffende Beschichtungsstoff farb- und/oder effektgebende Pigmente (D) sowie 10 gegebenenfalls opake Füllstoffe. Hier ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine vollständige Vernetzung der betreffenden pigmentierten Bescheihtungsstoffe trotz ihres z. T. hohen Pigmentgehalts. Dies stellt einen weiterten besonderen Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dar. Dient das erfindungsgemäße Verfahren beispielsweise der Herstellung von 15 Klarlackierungen, sind diese Zusatzstoffe (D) naturgemäß in dem betreffenden Beschichtungsstoff nicht enthalten.

Beispiele geeigneter Effektpigmente (D) sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A-36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, und handelsübliche Edelstahlbronzen sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigment. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente« und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«, verwiesen.

25

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (D) sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181.

»Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente« und Seite 567 »Titandioxid-Pigmente« verwiesen.

Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (D) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

Beispiele geeigneter thermisch härtbarer Reaktiverdünner (D) sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere.

15

Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtbarer Reaktivverdünner (D) sind die in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort »Reaktivverdünner« beschriebenen.

20

Beispiele geeigneter niedrigsiedender organischer Lösemittel (D) und hochsiedender organischer Lösemittel (D) ("lange Lösemittel") sind Ketone wie Methylethlyketon oder Methylisobutylketon, Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder —dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder Xylole oder Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Solvent Naphtha® oder Solvesso®.

25

Beispiele geeigneter Lichtschutzmittel (D) sind HALS-Verbindungen, Benztriazole oder Oxalanilide.

Beispiele geeigneter thermolabiler radikalischer Initiatoren (D) sind organische
5 Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie
Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester,
Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether.

Beispiele geeigneter Katalysatoren (D) für die Vernetzung sind 10 Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat.

Ein Beispiel für ein geeignetes Entlüftunsmittel (D) ist Diazadicycloundecan.

Beispiele geeigneter Emulgatoren (D) sind nicht ionische Emulgatoren, wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren. Alkansulfonsäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen. Phenolen und Alkylphenolen.

20 Beispiele geeigneter Netzmittel (D) sind Siloxane, fluorhaltige Verbindungen. Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane.

Ein Beispiel für einen geeigneten Haftvermittler (D) ist Tricyclodecandimethanol.

Beispiele für geeignete filmbildende Hilfsmittel (D) sind Cellulose-Derivate.

Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (D) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf

das Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag. Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen.

Beispiele geeigneter Sag control agents (D) sind Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP-A-192 304, DE-A-23 59 923, DE-A-18 05 693, WO 94/22968, DE-C-27 51 761, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden.

- Beispiel geeigneter rheologiesteuernder Additive (D) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A-0 008 127 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und
- Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate;

Ein Beispiel für ein geeignetes Mattierungsmittel (D) ist Magnesiumstearat.

Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten Zusatzstoffe (D) sowie Beispiele geeigneter UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufmittel, Flammschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren und Wachse (D) werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.

Die Zusatzstoffe (D) werden in üblichen und bekannten, wirksamen Mengen verwendet.

Die Herstellung der Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile (A) und (B) sowie gegebenenfalls (C) und (D) in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Beschichtungsstoffen, Klebstoffe nun Dichtungsmassen (1.1), (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) geeigneten Verfahren.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Beschichtungen, insbesondere die ein- und mehrschichtigen Klarlackierungen und farb- und/oder effektgebenden Lackierungen, sind, was Farbe, Effekt, Glanz und D.O.I. (distinctiveness of the reflected image) betrifft, von höchster optischer Qualität, haben eine glatte, strukturfreie, harte, flexible und kratzfeste Oberfläche, sind geruchsfrei und witterungs-, chemikalien- und etch-beständig, vergilben nicht und zeigen keine Rißbildung und Delamination der Schichten.

Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Klebschichten und Dichtungen sind auch unter extremen klimatischen Bedingungen von langer Lebensdauer und hoher Klebkraft bzw. Dichtungsfähigkeit.

Die grundierten oder ungrundierten Substrate, die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise mit mindestens einer Beschichtungs, Klebschichten und/oder Dichtungs versehen worden sind, haben daher eine besonders hohe Gebrauchsdauer und einen besonders hohen Gebrauchswert, was sie für Hersteller, Anwender und Endverbraucher technisch und wirtschaftlich ganz besonders attraktiv macht.

Beispiele und Vergleichsversuche

Beispiele 1 und 2 und Vergleichsversuche V1 und V2

Die Herstellung von Beschichtungen auf Möbelspanplatten und Faserplatten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Beispiele 1 und 2) ind in herkömmlicher Verfahrensweise (Vergleichsversuche V1 und V2)

Für die Beispiele und Vergleichsversuche wurde ein Pulverklarlack aus den folgenden handelsüblichen Bestandteilen hergestellt:

- 74 Gewichtsteile eines ungesättigten Polyesterharzes (Uralac® XP 3125 der Firma DSM),
- 26 Gewichtsteile eines Divinyl-urethans (Uralac® ZW 3307 W der Firma DSM),
- 15 l Gewichtsteil Benzoin,

resultierte.

- 0,5 Gewichtsteile Verlaufhilfsmittel (BYK® 361 der Firma Byk Chemie) und
- 2,5 Gewichtsteile Photoinitiator (Irgacure® D 2954 der Firma Ciba Specialty Chemicals).
- Die Bestandteile wurden vorgemischt und in einem Laborextruder bei 120°C homogenisiert. Nach dem Austragen und Abkühlen der Schmelze wurde die erstarrte Schmelze gemahlen und auf eine Korngröße von max. 70μm gesiebt. Der resultierende UV-härtbare Pulverlack wurde auf Prüfplatten aus MDF (medium density fiber board; Faserplatten; Beispiel 1 und Vergleichsversuch V1) und MSP
 (Möbelspanplatten; Beispiel 2 und Vergleichsversuch V2) mit einem Sieb aufgestreut. Dabei lagen die Prüfplatten auf einer Waage, und es wurde jeweils soviel Pulver appliziert, daß eine Schichtdicke nach dem Aufschmelzen von 80μm

Für die UV-Belichtung wurde eine Labordurchlaufanlage der Firma IST verwendet, die mit zwei UV-Lampen des Typs M400-U2H ausgestattet war. Bei allen Beispielen und Vergleichsversuchen war die Durchlaufgeschwindigkeit 10m/Min.

5

Für die Vergleichsversuche V1 und V2 wurde direkt am Einlauf der Labordurchlaufanlage ein langwelliger IR-Strahler (IR-Strahler der Firma Elstein. Modell IR 2000, Emisssionsmaximum bei 5.000 nm) angebracht.

Für die Beispiele 1 und 2 wurde an derselben Stelle ein NIR-Strahler (NIR-Strahler der Firma IdustrieService, Modell MPP 120-0, Emisssionsmaximum bei 850 nm).

Beide Anordnungen dienten dem Aufschmelzen der Pulverlackschichten. Die Oberflächentemperaturen der Lackschichten wurde mit einem IR-Sensor gemessen.

Die bei den Vergleichversuchen V1 und V2 erhaltenen Ergebnisse finden sich in der Tabelle 1. Die bei den Beispielen 1 und 2 erhaltenen Ergebnisse finden sich in der Tabelle 2. Der Vergleich der Ergebnisse untermauert, daß die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Lackierungen die in herkömmlicher Weise erhaltenen in der Qualität des Verlaufs bei weitem übertreffen. Außerdem untermauern die Ergebnisse, daß nur das erfindungsgemäße Verfahren die Substrate und die Lackschichten schont.

25

Tabelle 1: Die Herstellung von Beschichtungen in herkömmlicher Verfahrensweise (Vergleichsversuche V1 und V2)

Vergleichs- Heizzeit Oberflächen- Blasenbildung Verlauf/Struktur

30 Versuch temperatur a)

		(min)	(°C)		
5	V1	i	102	keine Blasen	starke Orangenhaut
		2	126	wenige kleine	Orangenhaug
	weniger		-		
				Blasen	ausgeprägt
		3	147	viele kleine	Orangenhaut leicht
10				Blasen	ausgeprägt
		4	165 b)	sehr viele	starke Orangenhaut
				Blasen	
	V2	1	97	keine Blasen	starke Orangenhaut
15		2	122	viele kleine	Orangenhaug
	weniger				
				Blasen	ausgeprägt
		3	145	sehr blasig	angeschäumte
	Orangenhaut				
20		4	161 ^{b)}	sehr blasig	angeschäumte
	0	•			

Orangenhaut

25

a) Die Temperatur wurde nach der eingestellten Zeit erreicht; eine feinere Regelung war wegen der Trägheit der IR-Lampen nicht möglich.

b) Die Schmelze begann zu holymerisieren, weswegen ihre Viskosität schon vor der Bestrahlung anstieg.

Tabelle 2: Die Herstellung von Beschichtungen in erfindungsgemäßer Verfahrensweise (Beispiele 1 und 2)

5	Beispiel	Heizzeit	Oberflächen- temperatur ^{a)}	Blasenbildung	Verlauf/Strul	ktur
	Nr.	(min)	(°C)			
						
10	1	45	130	keine	sehr	gering
	ausgeprägte		-			
					Orangenhaut	
		90	130	keine	sehr gut	
		45	140	keine	gut	
15		90	140	keine	sehr gut	
	V2	45	130	keine	sehr	gering
	ausgeprägte					
					Orangenhaut	
20		90	130	keine	sehr gut	
		45	140	keine	gut	
		90	140	keine	sehr gut	

a) Die Temperatur konnte über die NIR-Lampe eingestellt werden. Sie wurde nach 20s erreicht und durch Regelung der Lampe gehalten.

Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate

Patentansprüche

5

- Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten oder Dichtungen für grundierte oder ungrundierte Substrate, bei dem man
- (1) mindestens einen radikalisch und/oder ionisch härtbaren

 10 Beschichtungsstoff und/oder Klebstoff und/oder mindestens eine radikalisch und/oder ionisch härtbare Dichtungsmasse, enthaltend
 - (A) mindestens einen Bestandteil, der im statistischen Mittel mindestens eine Gruppe (a) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül, und
 - (B) mindestens einen Photoinitiator,
- 20 in der Form
 - (1.1) einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze,
 - (1.2) eines Pulvers,

25

15

- (1.3) einer Pulverslurry,
- (1.4) einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder
- (1.5) einer Dispersion oder einer Lösung in einem wäßrigen Medium

15

30

auf und/oder in das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert,

- (2) die resultierende Pulverslurry-Schicht (1.3) oder die resultierende Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung (1.4) oder (1.5) trocknet oder die resultierende Schicht der Schmelze (1.1) erstarren läßt oder durch Erhitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält,
- die resultierende feste Schicht (1.2), (1.3), (1.4) oder (1.5) durch Erhitzen aufschmilzt und
 - (4) die im Verfahrensschritt (1) resultierende flüssige oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierende geschmolzene Schicht
 - (4.1) im flüssigen oder geschmolzenen Zustand,
 - (4.2) beim Erstarren und/oder
 - (4.3) nach dem Erstarren

zunächst mit naher Infrarotstrahlung (NIR-Strahlung) bestrahlt und
anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung
härtet oder gleichzeitig mit NIR-Strahlung und UV-Strahlung
und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet.

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen im
 Verfahrensschritt (2) mit Hilfe von NIR-Strahlung durchgeführt wird.
 - 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen im Verfahrensschritt (3) mit Hilfe von NIR-Strahlung durchgeführt wird.

- 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, bei der man NIR-Strahlung einer Wellenlänge verwendet, für die die festen Schichten (1.2), (1.3), (1.4) und (1.5), die Flüssigkeiten und Schmelzen (1.1) sowie die im Verfahrensschritt (4) resultierenden Schmelzen teilweise durchlässig sind.
- 5. Das Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Schichten (1.2), (1.3), (1.4) und (1.5) sowie die Flüssigkeiten und Schmelzen (1.1) sowie die im Verfahrensschritt (4) resultierenden Schmelzen die eingestrahlte NIR-Strahlung zu 20 bis 80% absorbieren.
- 6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die NIR-Strahlung eine Wellenlänge von 600 bis 1.400 nm hat.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß daß es sich bei den mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen um Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphoroder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen handelt.
 - 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen handelt.
- Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder

Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen verwendet.

- Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man
 Acrylatgruppen verwendet.
 - Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet,
 daß der Bestandteil (A) ein Feststoff ist.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (A) amorph, teilkristallin oder kristallin ist.
- 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundstruktur des Bestandteils (A) niedermolekular, oligomer und/oder polymer ist.
 - 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere und/oder polymere Grundstruktur des Bestandteils (A) olefinisch ungesättigte Doppelbindungen enthält.

20

- 15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die oligomere und/oder polymere Grundstruktur des Bestandteils (A) sich von statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten, hyperverzweigten, dendrimeren und/oder kammartig aufgebauten Polyadditionsharzen, Polykondensationsharzen und/oder (Co)Polymerisaten von ethylenisch angesättigten Monomeren ableitet.
- Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die (Co)Polymerisate Poly(meth)acrylate und/oder partiell verseifte
 Polyvinylester und die Polyadditionsharze und/oder

10

15

25

Polykondensationsharze Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polyester-polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Polyether-Polyester, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide oder Polyimide, insbesondere Polyester, Polyester-Polyether, Polyurethane und Polyester-Polyurethane, sind.

- 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß daß die Gruppen (a) in der Verbindung (A) über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen an die Grundstruktur gebunden sind.
- 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppen(a) in dem Bestandteil (A) über Urethangruppen an die Grundstruktur gebunden sind.
- 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (A) noch mindestens eine reaktive funktionelle Gruppen (c) enthält, die mit Gruppen (c) der eigenen Art und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (d) thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können.
 - 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (A) noch mindestens einen chemisch gebundenen Stabilisator (e) enthalten.
 - 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundener Stabilisator (e) eine HALS-Verbindung verwendet wird.

- 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß als chemisch gebundene HALS-Verbindung (e) die 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-Noxid-4-oxy-Gruppe verwendet wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff, der Klebstoff oder die Dichtungsmasse mindestens ein Vernetzungsmittel (C) mit im statistischen Mittel mindestens zwei komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (d) pro Molekül enthalten.

- 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Beschichtungsstoff, der Klebstoff oder die Dichtungsmasse mindestens einen Zusatzstoff (D) enthält.
- 15 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der lösemittelfreie oder wasserfreie Bestandteil (A) ein Schmelzintervall oder einen Schmelzpunkt im Temperaturbereich von 40 bis 130°C aufweist.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der lösemittelfreie oder wasserfreie Bestandteil (A) bei 130°C eine Schmelzeviskosität von 50 bis 20.000 mPas aufweist.
- Grundierte und ungrundierte Substrate, enthaltend mindestens eine
 Beschichtung, mindestens eine Klebschichten und/oder mindestens eine Dichtung, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26.
- 28. Grundierte und ungrundierte Substrate nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Bauwerke, Türen, Fenster,

Kraftfahrzeugkarosserien, Möbel oder industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und elektrotechnische Bauteile handelt.

			-	
				•
	4			
	•			
		·		
		*		
-				

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/64794 A3

(DE). KELLER, Peter [DE/DE]; Mozartstrasse 9, 66583 Spiesen-Elversberg (DE). HILGER, Christopher [DE/DE]; Am Oedingteich 8, 48165 Münster (DE).

(51) Internationale Patentklassifikation?: B05D 3/06, 3/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02281

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe: Lintorfer Strasse 10, 40878 Ratingen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. März 2001 (01.03.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, JP, US.

(25) Einreichungssprache:(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (DE, ES, FR, IT).

(30) Angaben zur Priorität:

100 09 822.3

1. März 2000 (01.03.2000) DE

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, 48165 Münster (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 14. März 2002

(72) Erfinder; und

(75) Erlinder/Anmelder (mur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, 67069 Ludwigshafen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes und Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING COATINGS, ADHESIVE LAYERS OR SEALING LAYERS FOR PRIMED OR UNPRIMED SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGEN, KLEBSCHICHTEN ODER DICHTUNGEN FÜR GRUNDIERTE ODER UNGRUNDIERTE SUBSTRATE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing coatings, adhesive layers or sealing layers by (1) applying coating substances, adhesives or sealing materials, containing a component (A) that contains groups (a) of bonds that can be activated by actinic radiation, and photoinitiators (B), in the form of a water-free or solvent-free liquid or melt, of a powder, a powder slurry, a dispersion or a solution in at least one organic solvent or a dispersion or a solution in an aqueous medium to and/or in a primed or unprimed substrate. (2) drying the powder slurry layer or the layer consisting of a dispersion or a solution or allowing the layer of the melt to solidify or maintaining it in a molten state by heating. (3) partially melting the solid layers by heating, and (4) irradiating the liquid layers resulting from step (1) or the molten layers resulting from step (2) or (3) in the molten state, during solidification and/or after solidification by near infrared radiation and then completely curing them by UV radiation and/or electron radiation or completely curing them by exposing them at the same time to NIR radiation and UV radiation and/or electron radiation.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen. Klebschichten oder Dichtungen, bei dem man (1) Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, enthaltend einen Bestandteil (A), der Gruppen (a) mit mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen enthält, sowie Photoinitiatoren (B), in der Form einer wasserfreien und lösemittelfreien Flüssigkeit oder Schmelze, eines Pulvers, einer Pulverslurry, einer Dispersion oder einer Lösung in mindestens einem organischen Lösemittel oder einer Dispersion oder einer Lösung in einem wäßrigen Medium auf und/oder in ein grundierte oder ungrundiertes Substrat appliziert. (2) die Pulverslurry-Schicht oder die Schicht aus einer Dispersion oder einer Lösung trocknet oder die Schicht der Schmelze erstarren läßt oder durch Erbitzen weiterhin in geschmolzenem Zustand hält, (3) die festen Schichten durch Erbitzen aufschmilzt und, (4) die im Verfahrensschritt (1) resultierenden flüssigen oder die im Verfahrensschritt (2) oder (3) resultierenden geschmolzenen Schichten im geschmolzenen Zustand, beim Erstarren und/oder nach dem Erstarren zunächst mit naher Infrarotstrahlung bestrahlt und anschließend mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet oder gleichzeitig mit NIR-Strahlung und UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung vollständig härtet.

WO 01/64794 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. .al Application No PCT/EP 01/02281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 80503/06 8050 B05D3/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B05D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X EP 0 636 669 A (DSM NV) 1,7-17, 1 February 1995 (1995-02-01) 27,28 cited in the application claims; examples X EP 0 844 286 A (MORTON INT INC) 1,7-18,27 May 1998 (1998-05-27) cited in the application claims E WO 01 25359 A (BASF AG ; BLUM RAINER (DE); 1-28 KOENIGER RAINER (DE); BASF COATINGS AG) 12 April 2001 (2001-04-12) claims -/--Further documents are listed in the continuation of box C. X Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international fiting date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention filing date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled in the ad. *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 12 October 2001 22/10/2001 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswrijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nf. Fax: (+31-70) 340-3016 Slembrouck, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No
PCT/EP 01/02281

C.(Continu	BLION) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	101/27 01/02281
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 01 25356 A (HINTZE BRUENING HORST; BASF AG (DE); BLUM RAINER (DE); BINDER HORS) 12 April 2001 (2001-04-12) claims	1-3,6-28
A,P	WO 00 35597 A (FEYRER WOLFGANG ;LOEFFLER HELMUT (DE); MAAG KARIN (DE); ZEYEN JENS) 22 June 2000 (2000-06-22) claims; examples	1,7-18
A	EP 0 702 067 A (HOECHST AG) 20 March 1996 (1996-03-20) column 10, line 5 - line 12	1
A	WO 99 41323 A (HERBERTS GMBH & CO KG; BLATTER KARSTEN (DE); NIGGEMANN FRANK (DE);) 19 August 1999 (1999-08-19) page 3, line 13 - line 26 page 5, line 20 - line 29 page 7, line 18 - line 32 claims	1
A,P	WO 00 72982 A (PPG IND OHIO INC) 7 December 2000 (2000-12-07) page 13, line 13 - line 19 page 17, line 16 - line 21 claims 1,24,25	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna. .al Application No PCT/EP 01/02281

				101/	EP 01/02281
Patent docum	report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 063666	9 A	01-02-1995	BE	1007373 A3	30-05-1995
			ĀŢ	178931 T	15-04-1999
			DE	69417817 D1	20-05-1999
			DE	69417817 T2	
			DK		16-12-1999
				636669 T3	01-11-1999
			EP	0636669 A2	01-02-1995
			ES	2131153 T3	16-07-1999
			FI	943562 A	31-01-1995
			GR	3030734 T3	30-11-1999
			NO	942822 A	31-01-1995
			US	5703198 A	30-12-1997
EP 0844286	5 A	27-05-1998	US	5922473 A	13-07-1999
			CA	2225512 A1	26-06-1998
••			EP	0844286 A1	
			นิร		27-05-1998
				6017640 A	25-01-2000
			US 	6005017 A	21-12-1999
WO 0125359	Α .	12-04-2001	DE	19947523 A1	05-04-2001
			WO	0125359 A1	12-04-2001
				0123333 KI	12-04-2001
WO 0125356	A	12-04-2001	DE	19947521 A1	05-04-2001
			WO	0125356 A1	12-04-2001
WO 0035597	Α	22-06-2000	DE	19857940 C1	27-07-2000
			WO	0035597 A1	22-06-2000
			EP	1060029 A1	20-12-2000
					20-12-2000
EP 0702067	Α	20-03-1996	DΕ	4432645 A1	21-03-1996
			AT	191231 T	15-04-2000
			BR	9504010 A	24-09-1996
			CA	2157658 A1	15-03-1996
			DE	59508085 D1	04-05-2000
			DK	702067 T3	10-07-2000
			EP		
				0702067 A2	20-03-1996
			ES	2144078 T3	01-06-2000
			JP	8176472 A	09-07-1996
			NZ	272989 A	28-05-1996
		···	PT	702067 T	31-07-2000
WO 9941323	Α	19-08-1999	AU	3408499 A	30-08-1999
			BR	9908016 A	24-10-2000
			CN	1291220 T	11-04-2001
			WO	9941323 A2	
			EP		19-08-1999
				1056811 A2 '	06-12-2000
			HU	0101034 A2	28-06-2001
			NO	20004084 A	16-08-2000
			PL	342845 A1	16-07-2001
			TR	200002377 T2	21-12-2000
WO 0072982	Α	07-12-2000	US	6200650 B1	13-03-2001
			ΑÜ	5135500 A	18-12-2000
			WO	0072982 A2	07-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna. ales Aktenzeichen PCT/EP 01/02281

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B05D3/06 B05D3/02 B05D3/02 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B05D Recherchierte aber nicht zum Mindestprütstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. X EP 0 636 669 A (DSM NV) 1,7-17,1. Februar:1995 (1995-02-01) 27,28 in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele X EP 0 844 286 A (MORTON INT INC) 1,7-1827. Mai 1998 (1998-05-27) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche WO 01 25359 A (BASF AG ; BLUM RAINER (DE); E 1-28 KOENIGER RAINER (DE); BASF COATINGS AG) 12. April 2001 (2001-04-12) Ansprüche Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentiamitie eninehmen Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben si *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdalum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie kann nicht als auf erlinderischer Täligkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung tür einen Fachmann nahellegend ist ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 12. Oktober 2001 22/10/2001 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Slembrouck, I Fax: (+31-70) 340-3016 Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna. ales Aktenzeichen
PCT/EP 01/02281

C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	PCI/EP U.	., 02201
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 01 25356 A (HINTZE BRUENING HORST ;BASF AG (DE); BLUM RAINER (DE); BINDER HORS) 12. April 2001 (2001-04-12) Ansprüche		1-3,6-28
A,P	WO'00 35597 A (FEYRER WOLFGANG ;LOEFFLER HELMUT (DE); MAAG KARIN (DE); ZEYEN JENS) 22. Juni 2000 (2000-06-22) Ansprüche; Beispiele		1,7-18
A	EP 0 702 067 A (HOECHST AG) 20. März 1996 (1996-03-20) Spalte 10, Zeile 5 - Zeile 12		1
A	WO 99 41323 A (HERBERTS GMBH & CO KG; BLATTER KARSTEN (DE); NIGGEMANN FRANK (DE);) 19. August 1999 (1999-08-19) Seite 3, Zeile 13 - Zeile 26 Seite 5, Zeile 20 - Zeile 29 Seite 7, Zeile 18 - Zeile 32 Ansprüche		1
A,P	WO 00 72982 A (PPG IND OHIO INC) 7. Dezember 2000 (2000-12-07) Seite 13, Zeile 13 - Zeile 19 Seite 17, Zeile 16 - Zeile 21 Ansprüche 1,24,25		1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat .es Aktenzeichen
PCT/EP 01/02281

	echerchenberich rtes Patentdokun		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentlamilie	Datum der Veröffentlichung
EP	0636669	A	. 01-02-1995	BE	1007373 A3	30-05-1995
•		• •	32 2000	AT	178931 T	15-04-1999
				DE	69417817 D1	
				DE		20-05-1999
					69417817 T2	16-12-1999
				DK	636669 T3	01-11-1999
				ΕP	0636669 A2	01-02-1995
				ES	2131 1 53 T3	16-07-1999
				FΙ	943562 A	31-01-1995
				GR	3030734 T3	30-11-1999
				NO	942822 A	31-01-1995
				US	5703198 A	30-12-1997
	0011206		27 05 1000			
C.F	0844286	Α	27-05-1998	US	5922473 A	13-07-1999
				CA	2225512 A1	26-06-1998
				EP	0844286 A1	27-05-1998
				US	6017640 A	25-01-2000
				US	6005017 A	21-12-1999
WO	0125359	A	12-04-2001	DE	10047522 41	05 04 0001
	012333	7	14-04-2001		19947523 A1	05-04-2001
				W0	0125359 A1	12-04-2001
WO	0125356	Α	12-04-2001	DE	19947521 A1	05-04-2001
		•		WO	0125356 A1	12-04-2001
WO !	 0035597	A	22-06-2000	Dr	10057040 01	
NU '	003337	М	22-00-2000	DE	19857940 C1	27-07-2000
				MO	0035597 A1	22-06-2000
				EP	1060029 A1	20-12-2000
EP (0702067	Α	20-03-1996	DE	4432645 A1	21-03-1996
				ΑT	191231 T	15-04-2000
				BR	9504010 A	24-09-1996
				CA	2157658 A1	15-03-1996
				DE	59508085 D1	
				DK	702067 T3	04-05-2000
				EP		10-07-2000
					0702067 A2	20-03-1996
				ES	2144078 T3	01-06-2000
				JP	8176472 A	09-07-1996
				NZ	272989 A	28-05-1996
				PT	702067 T	31-07-2000
WO S	9941323	 A	19-08-1999	AU	3408499 A	30-08-1999
-	_ 			BR	9908016 A	
				CN	1291220 T	24-10-2000
						11-04-2001
				WO	9941323 A2	19-08-1999
				EP	1056811 A2	06-12-2000
				HU	0101034 A2	28-06-2001
				NO	20004084 A	16-08-2000
				PL	342845 A1	16-07-2001
				TR	200002377 T2	21-12-2000
WO n	072982	Α	07-12-2000	US	6200650 B1	12 02 2001
		^	0, 12 2000			13-03-2001
				AU	5135500 A	18-12-2000
				WO	0072982 A2	07-12-2000